

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-96348

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月22日

B 32 B 31/00  
27/087141-4F  
6701-4F

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全5頁)

⑮ 発明の名称 超薄膜積層体の製法

⑯ 特 願 平2-85119

⑰ 出 願 平2(1990)3月31日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)6月12日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-149928

⑳ 発 明 者	石 谷 貴 恵	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
㉑ 発 明 者	増 谷 昇	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
㉒ 発 明 者	藤 村 保 夫	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
㉓ 発 明 者	酒 井 五 十 治	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
㉔ 発 明 者	松 本 恒 隆	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
㉕ 出 願 人	日 東 電 工 株 式 会 社	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	
㉖ 代 理 人	弁 理 士 西 藤 征 彦		

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

超薄膜積層体の製法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 高分子溶液を水面上に展開して超薄膜を生成させ、この超薄膜を一旦仮支持基材の表面に接触させて仮積層させたのち、固体基板面に転写することを特徴とする超薄膜積層体の製法。

(2) 上記仮積層が、上記仮支持基材を水中に導入したのち水面から取り出す際に、水面上に生成された超薄膜を仮支持基材面に積層させることにより行われる請求項(1)記載の超薄膜積層体の製法。

(3) 仮支持基材が、フィルム状基材である請求項(1)または(2)記載の超薄膜積層体の製法。

(4) 固体基板が、プラスチック板、金属板、無機結晶板、セラミック板、ガラス板である請求項(1)ないし(3)のいずれか一項に記載の超薄膜積層体の製法。

(5) 仮支持基材上の超薄膜を固体基板面上に転写する際に用いられる治具が弾性体である請求項

(1)ないし(4)のいずれか一項に記載の超薄膜積層体の製法。

(6) 上記弾性体がゴムによつて構成され、上記ゴムがJIS-K-6301の測定により硬度50°以下である請求項(5)記載の超薄膜積層体の製法。

(7) 上記弾性体が発泡体によつて構成され、上記発泡体が弾性率100kg/mm<sup>2</sup>以下である請求項(5)記載の超薄膜積層体の製法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、固体基板に均一な超薄膜が形成されている超薄膜積層体の製法に関するものである。

(従来の技術)

超薄膜の製法としては、すでになんらかの製法が提案され実施されている。特に、最も薄い超薄膜の製法としては、支持液面上に薄膜を析出させる製法で、液面を仕切る2本の仕切り棒を有するラングミュア-プロジェット法による単分子薄膜の製法に準じた非連続製法があげられる(特開昭

50-41958号公報、特開昭51-89564号公報記載)。また、上記非連続製法を連続製法に進歩させたものが、米国特許第3767737号および特開昭56-92926号公報に記載されている。

(発明が解決しようとする問題点)

上記非連続製法については、究極的にはラングミュアープロジェクト膜のように単分子状態の超薄膜まで製造することはできるが、生産面等の工業的見地からすれば上記連続製膜法が有用であり、特に長尺の超薄膜を得るには連続製膜法は必須である。しかしながら、現在提案されている連続製膜法は均一な超薄膜を容易に製造することはできるが、水面上に生成した超薄膜を支持基材面上に積層する工程に問題を有している。そして、上記問題を解決するために様々な試みが検討されている。

ところで、このように、現在提案されている連続製膜法は、全て超薄膜の支持基材が柔軟なフィルム状基材の場合のみに適用できる製法であり、

発明に到達した。特に、上記仮支持基材を水中から取り出す際に超薄膜を積層すると、仮支持基材と超薄膜との間に水の層が形成されるため、超薄膜の固体基板上への転写が非常に容易になる。

この発明に用いられる高分子溶液は、ポリマーと展開溶剤とを用いて得られる。

上記ポリマーとしては、水面展開法で薄膜を形成することができる全てのものがあげられる。例えば、ポリブテン、ポリペンテン、ポリメチルペンテン、ポリヘキセン等のポリオレフィン系ポリマー、酢酸セルロース、ニトロセルロース等のセルロース誘導体、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニルポリマー、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー、芳香族および脂肪族ポリアミド、各種ポリイミドおよびその前駆体であるポリアミド酸、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリオルガノシロキサンおよびその誘導体、液晶ポリマー等があげられる。

固体基板、特に大面積の固体基板に超薄膜を連続的に均一積層することはできない。

この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、固体基板に超薄膜が均質に積層された超薄膜積層体を連続的に製造する方法の提供をその目的とする。

(問題点を解決するための手段)

上記の目的を達成するため、この発明の超薄膜積層体の製法は、高分子溶液を水面上に展開して超薄膜を生成させ、この超薄膜を一旦仮支持基材の表面に接触させて仮積層させたのち、固体基板面に転写するという構成をとる。

(作用)

すなわち、本発明者らは、固体基板に均一に超薄膜が積層された超薄膜積層体を得るために、一連の研究を重ねた。その結果、まず、水面上に形成された超薄膜を一旦仮支持基材表面に接触させ仮積層したのち、この仮積層された超薄膜を固体基板面に転写すると、支持基材が固体基板である超薄膜積層体が容易に得られることを見出しこの

上記展開溶剤としては、上記ポリマーを溶解する有機溶剤であれば特に限定するものではない。ただし、一種類の溶剤で十分な水面展開性が得られない場合には展開助剤として第二の有機溶剤を添加することも有効である。このような展開助剤としては、脂肪族、脂環族または芳香族のケトン、エステル、アルコール、アミン、アルデヒド、パーオキサイドならびにこれらの混合物等があげられる。

上記ポリマー(A)と展開溶剤(展開助剤を含む)(B)の混合比率は、重量比で $A/B = 0.5/99.5 \sim 30/70$ に設定するのが好ましい。

この発明の超薄膜積層体の製法は、例えばつぎのようにして行われる。すなわち、上記高分子溶液を水面上に展開して超薄膜を生成させ、その生成超薄膜を仮支持基材表面に付着させたのち、固体基板表面に超薄膜を転写させることにより行われる。上記超薄膜の生成ないし仮支持基材面への付着および固体基板表面への転写は、図面に示すように、高分子溶液を充填した定量ポンプ1のノ

ズル2から高分子溶液を水槽3内の水面4上に放出し、水面4上に生成された超薄膜5を、第1、第2、第3のローラ6、7、8により、矢印A方向に連続的に移行するシート状仮支持基材9の支持基材表面に付着させる。つぎに、ローラ8および押さえローラ12間を矢印B方向に移行するシート状基材11の下面に接着された固体基板10表面に、上記超薄膜5が仮積層された仮支持基材9を接触させて上記固体基板10表面に超薄膜5を転写するという方法により行われる。このような連続製膜方式において、仮支持基材9を、図示のように、一旦水中に導入しローラ7を経て水中から取り出される際に仮支持基材9表面に超薄膜5を仮積層する。このような工程を経ると、仮支持基材9と超薄膜5との間に水の層が形成されるため、超薄膜5は直接には仮支持基材9とは密着してない。したがって、つぎの工程の超薄膜5の固体基板10への転写が容易に行われる。

このように、上記製法では、固体基板10に超薄膜5を積層する際に、まず、仮支持基材9表面

板、ガラス板等があげられる。

また、上記仮支持基材9上に仮積層された超薄膜5を固体基板10上に転写する際に用いられるローラ8のローラ形成材料としては、特に限定するものではないが、金属、樹脂組成物等の弾性体等が用いられる。特に、上記仮支持基材9上に仮積層された超薄膜5を付着一体化する固体基板10表面に凹凸が存在する場合、ローラ8の形成材料として弾性体を用いることが好ましい。すなわち、ローラ8として金属等の高硬度のローラを用いると、固体基板10表面に凹凸が存在する場合、超薄膜5がその凹凸に追従積層されないため、転写積層が良好になされなくなるからである。

そして、上記弾性体としては、凹凸が存在する固体基板10表面に超薄膜5が追従するものであればよく、JIS-K-6301により測定した硬度がJIS、50°以下、好ましくはJIS、30°以下のゴムを用いるのが望ましい。例えば、ジエン系ゴム、オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム、ウレタン系ゴム、多硫化系ゴム、シリコン

に超薄膜5を仮積層し、つぎに固体基板10表面に超薄膜5を積層するため、支持基材が固体基板10の均質な超薄膜積層体を連続的に製造することができる。

なお、上記固体基板10の移動速度は、仮支持基材9の移動速度と同じであることが好ましい。すなわち、上記両者の移動速度が互いに異なると、固体基板10上に転写された超薄膜5に皺、亀裂等が生じるからである。

また、上記固体基板10の移行方法としては、図示のように、固体基板10をシート状基材11表面に粘着あるいは吸引等の方法により貼付し、上記シート状基材11を移行させる方法があげられるが、特にこれに限るものではない。

そして、上記のような超薄膜5を仮積層する仮支持基材9としては、フィルム状物等があげられる。

さらに、上記仮支持基材9に仮接着された超薄膜5を付着一体化する固体基板10としては、プラスチック板、金属板、無機結晶板、セラミックス

系ゴム、フッ素系ゴム、天然ゴム等が用いられる。または、上記弾性体の硬度は適度に低いほうが固体基板10上への転写積層性が良好であり、弾性率100 kg/mm<sup>2</sup>以下、好ましくは50 kg/mm<sup>2</sup>以下の発泡体を用いるのが望ましい。例えば、ポリエチレン系フォーム、ポリスチレン系フォーム、ポリウレタン系フォーム、塩化ビニル系フォーム、ポリビニルアルコール系フォーム、ユリア樹脂フォーム、エポキシ樹脂フォーム、フェノール樹脂フォーム、合成ゴムフォーム等のプラスチックフォーム等が用いられる。

上記弾性体であるローラ形成材料は、これをそのまま用いてローラ8を形成してもよいし、またローラ8表面に巻き付けてもよい。そして、上記弾性体の厚みは、超薄膜5を転写積層する固体基板10上の凹凸の高さおよび弾性体の材質等により異なるが、1 mm以上、好ましくは10 mm以上である。

(発明の効果)

以上のように、この発明の超薄膜積層体の製法

では、水面上に形成された超薄膜を一旦仮支持基材表面に接触させて仮積層させたのち、固体基板面に超薄膜を転写させて付着一体化させるため、支持基材が固体基板であつても、その固体基板上に均質な状態の超薄膜積層体を連続的に製造することができる。

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

#### (実施例1)

第1図に示すような幅60cm、長さ100cmのステンレス製の水槽3を準備し、これに支持液体としてイオン交換水を充満させた。また、高分子溶液として、3, 3', 4, 4'-ビフェニルトラカルボン酸二無水物0.1モルと、2, 2-(4, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ジフェニル)ヘキサフルオロプロパン0.1モルとを用いて、ジメチルアセトアミド中で濃度10重量%のポリアミド酸を合成した。このようにして得られたポリアミド酸をポリマー濃度5重量%のジメチルアセトアミド/アセトフェノン=1/1(重量

比)となるように調整し、このポリアミド酸溶液を定量ポンプ1に供給しノズル2から水面4上に1.0ml/minの流速で放出して、膜厚100Åのポリアミド酸超薄膜5を生成した。つぎに、仮支持基材として厚み25μmのポリプロピレン製フィルム9を、第1, 第2, 第3のローラ6, 7, 8により12m/minの速度で連続的に移行させながら、これに上記生成ポリアミド酸超薄膜5を接触させ仮接着した。つぎに、ベルト状支持基材11に貼付された酸化インジウム・スズ(ITO)蒸着ガラス板(30mm×40mm, 厚み3mm, 電極幅200μm, 間隔50μm)10を矢印B方向に上記仮支持基材9と等速で移行させ、ローラ8と押さえローラ12との間でポリアミド酸超薄膜5を仮支持基材9から固体基板10へ転写し付着一体化させてポリアミド酸超薄膜積層体を製造した。得られた超薄膜積層体はポリアミド酸超薄膜5が固体基板10全面に均一に積層されたものであつた。

#### (実施例2)

高分子溶液であるポリアミド酸溶液をポリマー濃度5重量%のポリ塩化ビニルのシクロヘキサノン溶液に、ITO蒸着ガラス板をシリコンウエハー(直径3インチ(7.62cm))に代えた。また、高分子溶液の水面上への供給量を1.5ml/minに、製膜速度を5m/minに変えた。それ以外は実施例1と同様にして厚み700Åのポリ塩化ビニル超薄膜がシリコンウエハーに積層された積層体を得た。得られた積層体は、ポリ塩化ビニル超薄膜がシリコンウエハー全面に均一に積層されたものであつた。

#### (実施例3)

高分子溶液であるポリアミド酸溶液を濃度5重量%のポリメチルペンテンのシクロヘキセン溶液に、ITO蒸着ガラス板を通常のガラス板(150mm×150mm, 厚み2mm)に代えた。また、高分子溶液の水面上への供給量を1.3ml/minに、製膜速度を8m/minに変えた。それ以外は実施例1と同様にして厚み300Åのポリメチルペンテン超薄膜がガラス板に積層された積層体を得た。

。得られた積層体は、ポリメチルペンテン超薄膜がガラス板全面に均一に積層されたものであつた。

#### (実施例4)

ITO蒸着ガラス板を厚みは同じで積層面積30mm×40mmを200mm×200mmに変えた。それ以外は実施例1と同様にして厚み100Åのポリアミド酸超薄膜がITO蒸着ガラス板に積層された積層体を得た。得られた積層体は、ポリアミド酸超薄膜がITO蒸着ガラス板全面に均一に積層されたものであつた。

#### (比較例)

ITO基板(30mm×40mm, 厚み3mm)をローラ6とローラ7との間で仮支持基材であるポリプロピレン製フィルム9表面に貼付し、転写による積層を行わずに直接水面上に生成した超薄膜をITO基板に積層した。そして、製膜条件等は実施例1と同様にして超薄膜積層体を得た。このような方法ではITO基板がローラ7を良好に通過せず、装置およびフィルムの振動により超薄膜の均一性が低下した。さらに、得られた積層体にお

いて超薄膜に多数の皺が確認され、均質な積層体が得られなかった。

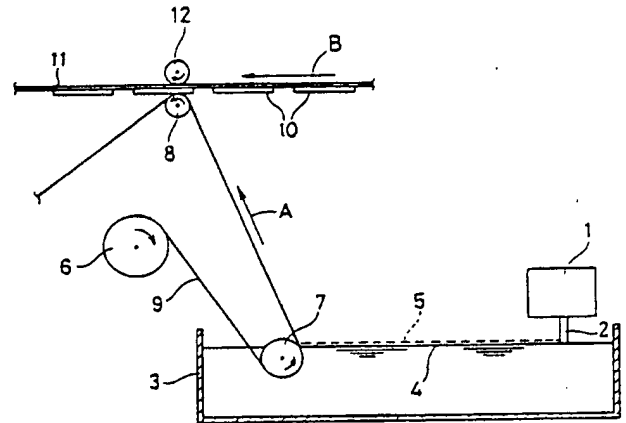
〔実施例5〕

仮支持基材9上の超薄膜5を固体基板10上に転写するローラ8の表面形成材料として、ポリプロピレンフォーム（弾性率 $3\text{ kg/mm}^2$ 、厚み $10\text{ mm}$ ）を用い、また超薄膜5を積層する固体基板10として積層表面に $1\text{ }\mu\text{m}$ の凹凸が存在するITO基板を用いた。それ以外は実施例1と同様にし、厚み $100\text{ }\text{\AA}$ のポリアミド酸超薄膜が凹凸の存在するITO基板上に積層された積層体を得られた。得られた積層体はポリアミド酸超薄膜がITO基板全面に均一に積層されたものであつた。

4. 図面の簡単な説明

図面はこの発明の一実施例を示す説明図である。

1…定量ポンプ 2…ノズル 3…水槽 4…水面 5…超薄膜 9…仮支持基材 10…固体基板



特許出願人 日東電工株式会社

代理人 弁理士 西 藤 征 彦